

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

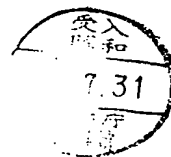
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 361 455



A1

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 77 24969

(54) Esters d'acides cyclohexane-carboxyliques présentant des propriétés de cristaux liquides et applications.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 09 K 3/34; G 02 F 1/13; G 09 X X.

(22) Date de dépôt ..... 12 août 1977, à 16 h 25 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne le 13 août 1976, n. 33.858/1976 et le 15 mars 1977, n. 10.839/1977 aux noms de David Coates, George William Gray et Damien Gérard McDonnell.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 10 du 10-3-1978.

(71) Déposant : UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND, représenté par «The Secretary of State for Defence», résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

La présente invention concerne des esters présentant des propriétés de cristaux liquides.

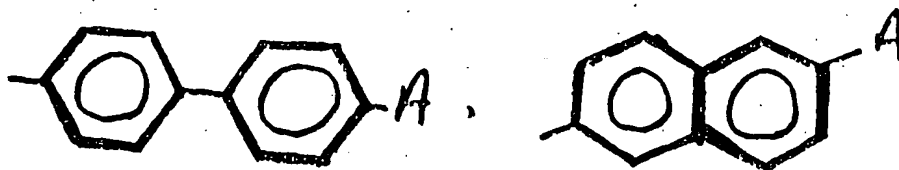
Les phases de cristaux liquides sont présentées par certains composés organiques et elles constituent une phase  
5 intermédiaire existant entre le solide cristallin et la phase liquide entièrement désordonnée ; dans cette phase intermédiaire, il se produit une certaine mise en ordre de longues rangées ou longues séquences des molécules.

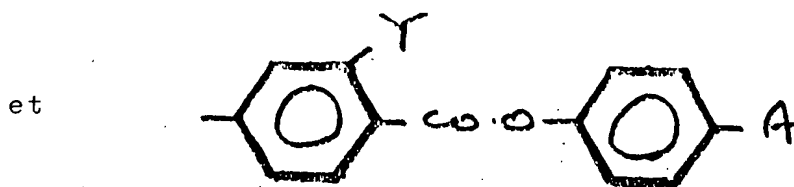
Il y a deux grands types de phases à cristaux liquides : la mésophase smectique dans laquelle la mise en ordre de  
10 longues rangées est du type essentiellement lamellaire, et la mésophase nématique dans laquelle la mise en ordre est essentiellement linéaire, c'est-à-dire que les molécules tendent à s'aligner avec les axes longs des molécules parallèles. Par-  
15 fois incluses comme sous-classe de la mésophase nématique et parfois considérée comme une mésophase séparée, il y a la mésophase cholestérique. Ce dernier type a un ordre hélicoïdal superposé à l'ordre linéaire de la mésophase nématique.

Selon la présente invention, une matière à cristaux  
20 liquides est un ester d'acide trans-4-cyclohexane-1-carboxylique de formule générale (1) :



où R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant jusqu'à un maximum de 10, et de préférence jusqu'à un maximum de 8, atomes de carbone et qui peut également contenir un centre  
25 d'asymétrie (centre chiral) ; et X est choisi parmi les groupes :



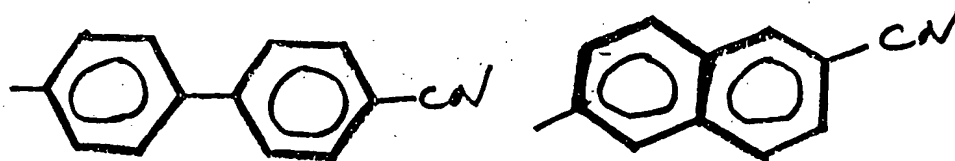


(où A est un groupe cyano, un groupe alkyle linéaire (normal) ou ramifié contenant jusqu'à 10 et de préférence jusqu'à 8 atomes de carbone et qui peut également contenir un centre  
 5 chiral ou d'asymétrie, ou A est un groupe alcoxy dont le groupe alkyle répond à la définition immédiatement ci-dessus ; et Y est un atome d'halogène (de préférence le chlore) ou l'hydrogène).

Les matières à cristaux liquides, ou formant des  
 10 cristaux liquides, de la présente invention peuvent étendre les domaines de cristaux liquides nématiques d'autres matières pouvant former les cristaux liquides sans l'augmentation excessive de viscosité qui se produit normalement lorsqu'on mélange des matières pouvant former les cristaux liquides. La  
 15 quasi-totalité des esters de l'acide cyclohexane-carboxylique décrits ci-dessus ont cette propriété, mais les propriétés particulières de classes individuelles de composés déterminent le type de dispositif dans lequel il vaut mieux les utiliser.

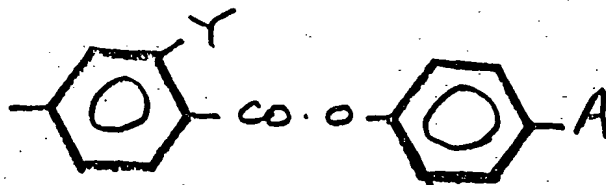
Les esters d'acides cyclohexane-carboxyliques de la  
 20 présente invention dans lesquels le groupe A est un groupe cyano ont généralement une grande anisotropie diélectrique positive.

Avantageusement, de telles matières répondent à la formule (1) dans laquelle R répond à la définition ci-dessus  
 25 et X est choisi parmi :



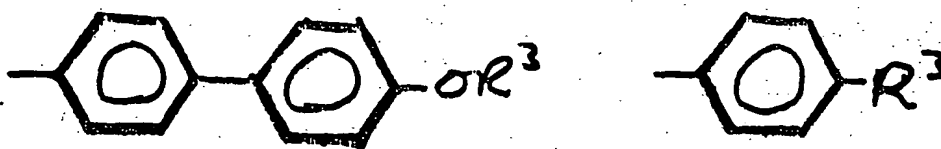
et, selon un aspect de la présente invention, un dispositif d'affichage électro-optique à cellule nématique torsadée ou à cellule à variation de phase comprend, à titre de la matière formant les cristaux liquides, un ester d'acide cyclohexane-carboxylique selon la définition immédiatement ci-dessus ou bien un mélange (solution) d'une telle matière avec d'autres matières convenables pouvant former les cristaux liquides. 5  
Avantageusement, une cellule nématique torsadée comprend un ester d'acide cyclohexane-carboxylique selon la définition immédiatement ci-dessus avec une matière nématogène à faible point de fusion, par exemple du 4-n-heptyl-4-cyanobiphényle, ou d'autres membres de cette classe du cyanobiphényle.

Des diesters dérivant d'un acide 4-cyclohexane-carboxylique de la présente invention, c'est-à-dire des matières 15 répondant à la formule générale (1) dans laquelle R correspond à la définition ci-dessus et X représente :



(où Y est un atome d'halogène (de préférence le chlore) ou d'hydrogène ; et A est un groupe alkyle ou alkyloxy dans lequel le groupe alkyle est linéaire ou est un groupe alkyle ramifié contenant jusqu'à 10, et de préférence jusqu'à 8, atomes de carbone) ont généralement peu d'anisotropie diélectrique, positive ou négative, selon le diester en cause et, selon un second aspect de la présente invention, un dispositif d'affichage électro-optique à cellule nématique torsadée ou à cellule à changement ou variation de phase comprend, à titre 25 de la matière formant des cristaux liquides, un ester d'acide cyclohexane-carboxylique selon la définition immédiatement ci-dessus en mélange (solution) avec d'autres matières convenables pouvant former des cristaux liquides et ayant une anisotropie diélectrique positive relativement élevée. De préférence, une 30 cellule nématique torsadée comprend un ester d'acide cyclo-

- hexane-carboxylique ou un diester dérivant d'un tel acide selon la définition ci-dessus, avec une substance nématogène à bas point de fusion, par exemple du 4-n-heptyl-4-cyano-biphényle ou d'autres membres de cette classe de type alkylcyano-biphényle. En outre, une cellule à variation de phase peut incorporer un ester dérivant d'un acide cyclohexane-carboxylique ou un diester dérivant d'un tel acide cyclohexane-carboxylique, selon la définition ci-dessus, ainsi qu'une substance cholestéro-gène.
- 10 Les esters d'acides cyclohexane-carboxyliques de la présente invention, dans lesquels le groupe A est un groupe alkyle ou alcoxy, ont habituellement une anisotropie diélectrique négative. Avantageusement, de telles matières (que l'on désigne aux fins du présent exposé comme étant des monoesters
- 15 d'acides cyclohexane-carboxyliques) répondent à la formule (1) où R a la définition ci-dessus et X est choisi parmi :



- (où R<sup>3</sup> est un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant jusqu'à 10 et de préférence jusqu'à 8 atomes de carbone) et, selon un troisième aspect de la présente invention, un dispositif à affichage électro-optique à cellule à dispersion
- 20 dynamique ou à cellule du type Freedericksz comprend, à titre de la matière formant des cristaux liquides, un monoester d'acide cyclohexane-carboxylique selon la définition immédiatement ci-dessus ou un mélange (solution) d'une telle matière
- 25 avec d'autres matières convenables pouvant former les cristaux liquides.
- Lorsque les esters de la présente invention contiennent, à titre de radical R ou A, un groupe alkyle ramifié chiral, la phase de cristaux liquides formée est cholestérique
- 30 que et elle possède la disposition moléculaire hélicoïdale bien

connue de cette phase. Le pas de l'hélice cholestérique dépend de la nature de la molécule et de la position du centre chiral ou d'asymétrie dans cette molécule. De tels esters peuvent servir comme additifs ajoutés à une faible concentration à des mélanges nématiques à forte anisotropie diélectrique positive pour empêcher la formation de zones à torsion inversée dans des affichages nématiques torsadés. De tels esters peuvent également servir en mélange les uns avec les autres ou avec d'autres matières convenables qui peuvent être chirales ou asymétriques et peuvent présenter une phase à cristaux liquides de façon à produire une solution (de préférence un eutectique) présentant une phase cholestérique ayant une longueur de pas convenable et présentant un intervalle thermique convenable, à utiliser dans le type d'affichage à variation de phase cholestérique-nématique.

La présente invention sera maintenant décrite, à titre illustratif seulement, par référence aux exemples suivants qui illustrent des procédés de préparation de composés de la présente invention et donnent également les propriétés physiques de certains composés selon l'invention.

Dans les exemples, les symboles ci-dessous ont le sens suivant :

- C : cristal
- S<sub>A</sub> : smectique A
- 25 Ch : cholestérique
- N : nématique
- I : liquide isotrope
- ( ) : des parenthèses autour d'une température indiquent une transition monotrope que l'on n'observe pas au cours d'un cycle de chauffage mais qui apparaît au cours du refroidissement,

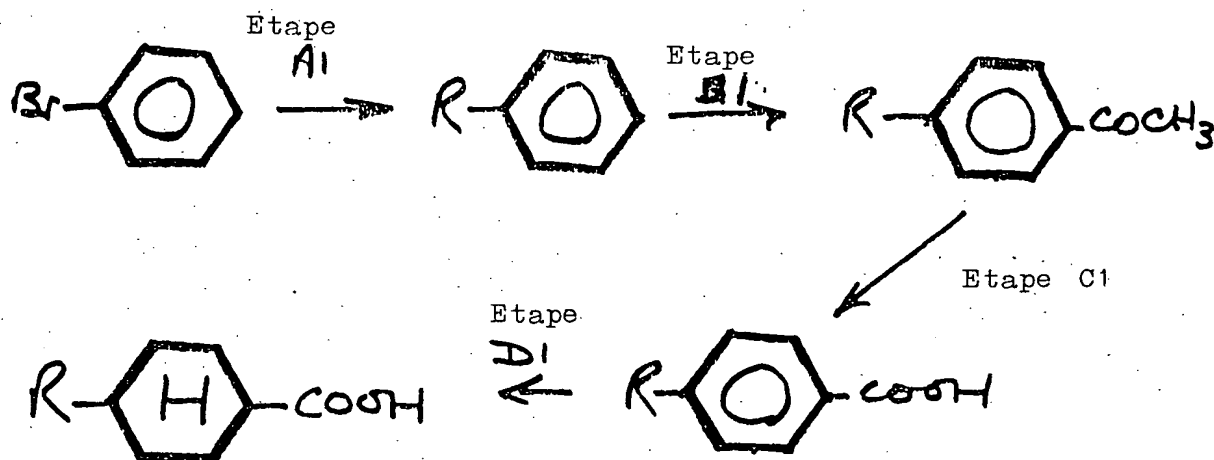
et des variations de phases sont indiquées ainsi par C-S<sub>A</sub> (cristal à Smectique A), par exemple. Les températures sont indiquées en °C.

35 On prépare les composés de la présente invention par estérification de certaines classes d'acides carboxyliques,

de phénols et d'acides hydroxycarboxyliques.

Exemple 1.

Le présent exemple décrit la préparation d'acides trans-4-alkylcyclohexane-1-carboxyliques par la voie suivante :



- 5 où R est un groupe alkyle, normal, ramifié ou bien ramifié et chiral.

Certains alkylbenzènes, en particulier les n-alkylbenzènes, sont disponibles à l'échelle commerciale. Sinon, il faut les préparer à partir du bromobenzène par l'étape A1.

- 10 On va maintenant décrire, à titre d'exemple, la préparation de l'acide trans-4-(+)-(2'-méthylbutyl)-cyclohexane-1-carboxylique à partir du bromobenzène en passant par le (+)-2-méthylbutylbenzène.

Etape A1 : Production du (+)-2-méthylbutylbenzène.

- 15 On ajoute goutte-à-goutte une solution de bromobenzène (0,51 mole) dans 200 ml d'éther éthylique déshydraté sur du sodium à 0,51 atome-gramme de tournures de magnésium dans 50 ml d'éther déshydraté sur du sodium. On ajoute un seul cristal d'iode pour amorcer la réaction que l'on entretient par
- 20 l'addition du bromobenzène. Lorsque l'addition est achevée, on chauffe la solution au reflux durant 1 heure.

On refroidit ensuite la solution du réactif de Grignard dans un bain glacé et l'on ajoute 0,0025 mole de chlorure

ferrique dans 2 ml d'éther. On ajoute ensuite en 30 minutes une solution de bromure de (+)-2-méthylbutyle (0,54 mole) dans 100 ml d'éther déshydraté sur du sodium. On laisse le mélange sous agitation durant 48 heures à 25°C. On verse ensuite le mélange dans une solution à 20 % d'acide chlorhydrique dans de l'eau, on refroidit à 0°C et l'on agite durant 30 minutes. On fait passer par extraction le produit dans de l'éther et on lave les extraits à l'eau puis on les déshydrate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). On chasse l'éther par évaporation et l'on distille le résidu huileux. On collecte, à une pression correspondant à 15 mm de mercure, la fraction de (+)-2-méthylbutylbenzène bouillant à 120°C.

Etape B1 : Production de la 4-(+)-(2'-méthylbutyl)acétophénone.

On met 0,295 mole de trichlorure d'aluminium anhydre concassé en suspension dans 80 ml de disulfure de carbone anhydre. On dissout 0,25 mole de chlorure d'acétyle et 0,23 mole de (+)-2-méthylbutylbenzène, préparé à l'étape A1, dans 80 ml de disulfure de carbone anhydre et l'on ajoute cette solution à la suspension de trichlorure d'aluminium dans des conditions anhydres. On laisse ensuite le mélange sous agitation durant 18 heures environ. On chasse le solvant par distillation du mélange réactionnel et l'on verse le résidu visqueux sur de la glace pilée puis l'on agite durant 30 minutes. On fait passer par extraction le produit dans de l'éther, on lave à l'eau et déshydrate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). On enlève l'éther par évaporation dans un appareil à rotation et l'on distille le résidu huileux. Le produit obtenu bout à 95°C sous une pression correspondant à 0,1 mm de mercure (0,13 millibar).

Etape C1 : Production de l'acide 4-(+)-(2'-méthylbutyl)benzoïque.

On ajoute une solution d'hypobromite de sodium, préparée en dissolvant 156 g de brome dans une solution de 3,5 moles d'hydroxyde de sodium dans 700 ml d'eau à 0°C à une solution, soumise à bonne agitation, de 0,2 mole de 4-(+)-(2'-méthylbutyl)-acétophénone, préparée à l'étape B1, dans 500 ml de dioxane. Pendant toute l'addition et durant 15 minutes après cette addition, on maintient la température à 35°-40°C.

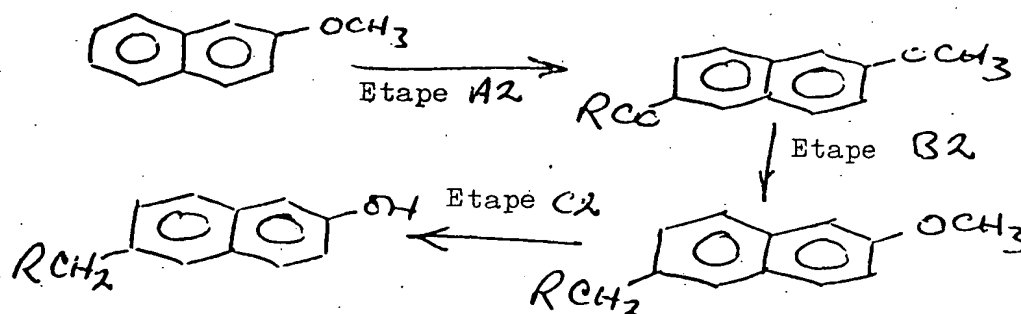
On détruit l'excès d'hypobromite de sodium en ajoutant une solution de métabisulfite de sodium. On ajoute 3,5 litres d'eau et l'on distille le bromoforme du mélange réactionnel. Lors de son refroidissement, on acidifie la solution par de  
5 l'acide chlorhydrique concentré, on sépare par filtration le produit précipité et on le lave à l'eau. On fait cristalliser ce produit dans un mélange d'éthanol et d'eau. Le point de fusion des cristaux incolores est de 130°C.

Etape D1 : Production de l'acide trans-4-(+)-(2'-méthylbutyl)-  
10 cyclohexane-1-carboxylique.

On hydrogène une solution de 0,2 mole de l'acide 4-(+)-(2'-méthylbutyl)benzoïque dans 0,205 mole d'hydroxyde de sodium en dissolution dans 160 ml d'eau, en présence de 10 g de nickel de Raney (catalyseur) dans un autoclave d'1 litre de  
15 capacité à 195°C, avec une pression d'hydrogène de 170 bars durant 30 heures. Après son refroidissement, on sépare le catalyseur par filtration et on lave le filtrat à l'éther. On sépare et acidifie la couche aqueuse. On fait passer par extraction les acides précipités dans de l'éther, on lave à  
20 l'eau les extraits étherés puis on les déshydrate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). On chasse l'éther par distillation et l'on dissout les acides dans 200 ml de méthanol. On traite la solution successivement par 40 g et 30 g de thiourée. Après chaque traitement à la thiourée, on sépare par filtration la matière cristalline for-  
25 mée. On combine les cristallisats et on les dissout dans 800 ml d'une solution à 5 % d'hydroxyde de sodium dans de l'eau. On acidifie cette solution et l'on fait passer par extraction dans de l'éther l'acide 4-trans-(+)-(2'-méthylbutyl)cyclohexane-1-carboxylique qui précipite. On lave à l'eau l'extrait  
30 étheré et on le déshydrate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). On élimine l'éther par évaporation et l'on fait cristalliser le produit dans de l'acétone. Le point de fusion est de 50,3°C.

On peut préparer d'autres membres de cette classe d'acides carboxyliques par des procédés analogues qui appa-  
35 raîtront immédiatement aux experts en ce domaine.

Exemple 2. Préparation de 6-alkyl-2-naphtols par la voie suivante :



(où R est un groupe alkyle, par exemple un groupe n-alkyle).

Etape A2 : On peut effectuer comme suit la production de 6-

5 alcanoyl-2-méthoxynaphtalènes par acylation de Friedel-Crafts :

On ajoute 25,8 g (0,15 mole) de 2-méthoxynaphtalène disponible dans le commerce à une solution froide de 22 g (0,17 mole) de trichlorure d'aluminium anhydre dans 120 ml de nitrobenzène anhydre. On ajoute goutte-à-goutte 0,17 mole du chlorure d'alcanoyle approprié ( $R-CO-Cl$ ) au mélange soumis à agitation qu'on laisse, une fois l'addition achevée, reposer à la température ambiante durant 48 heures. On verse ensuite le mélange de couleur foncée dans un mélange de glace, d'eau et d'acide chlorhydrique concentré et l'on agite durant 1/2

10 heure. On sépare la couche de nitrobenzène et on la déshydrate sur du sulfate de magnésium anhydre. On distille ensuite le mélange sous pression réduite, en chassant initialement par ébullition du nitrobenzène. Le produit requis distille ensuite à environ 180-200°C à une pression correspondant à 1

15 mm de Hg (1,33 millibar environ). Les produits se solidifient habituellement par refroidissement.

Etape B2 : On peut effectuer la transformation des 6-alcanoyl-2-méthoxynaphtalènes en des 6-alkyl-2-méthoxynaphtalènes par la méthode normale de synthèse décrite par Albrecht, Gustafson et Horgan (J. Org. Chem. 1972, 37, 3355).

25

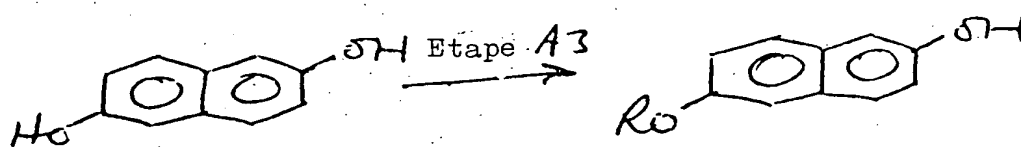
Etape C2 : Transformation en des 6-alkyl-2-naphtols.

On chauffe au reflux durant 24 heures un mélange de 6,5 g du 6-alkyl-2-méthoxynaphtalène dans un mélange à point constant d'ébullition de 24 ml d'acide bromhydrique en solu-

tion aqueuse à 46 % et de 39 ml d'une solution à 45 % d'acide bromhydrique dans de l'acide acétique cristallisable. On refroidit la solution, on la verse dans un grand volume d'eau et l'on filtre, à l'aide d'une trompe ou une pompe à vide, le  
 5 6-alkyl-2-naphtol qui précipite. On sèche le produit et on le fait cristalliser dans un solvant convenable, par exemple de l'éthanol aqueux.

Exemple 3.

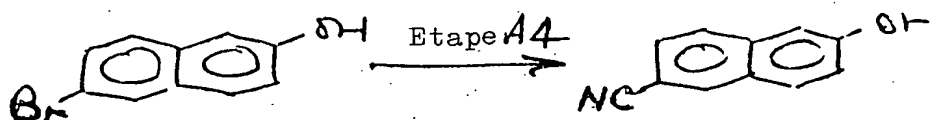
La préparation de 6-alcoxy-2-naphtols à partir du  
 10 2,6-dihydroxynaphtalène disponible à l'échelle commerciale, par la voie suivante :



(où R est un groupe alkyle, par exemple un groupe n-alkyle) peut s'effectuer par un procédé analogue à celui décrit pour la monoalkylation du p-quinol par Neubert, Carlino, D'Sidocky  
 15 et Fishel ["Liquid Crystals and Ordered Fluids" (Cristaux liquides et fluides ordonnés), volume 2 (publié par J.F. Johnson et R.S. Porter), Plenum Press, New York, 1973, page 303], mais adapté de façon appropriée.

Exemple 4.

20 Préparation du 6-cyano-2-naphtol par la voie suivante :

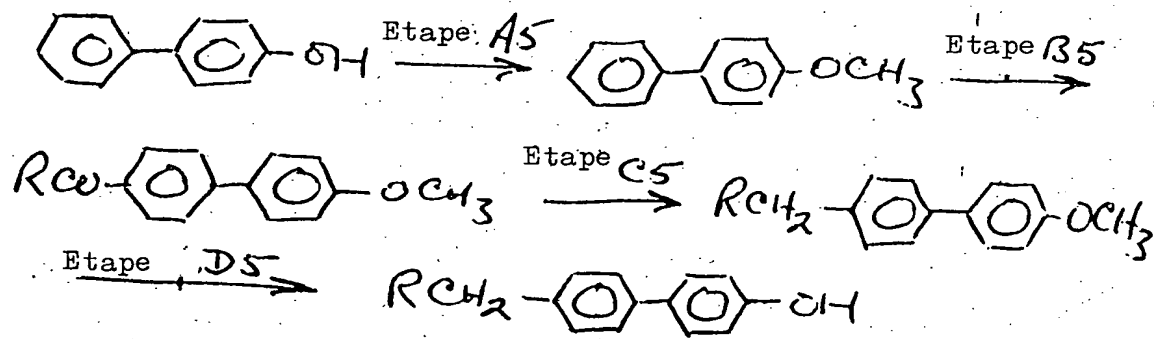


On chauffe au reflux et l'on agite vigoureusement durant 2 heures un mélange de 12,2 g de 6-bromo-2-naphtol disponible dans le commerce, 23 ml de N-méthyl-2-pyrrolidone et du cyanure de cuivre (I). En utilisant des tubes de garde com-  
 25 portant  $\text{CaCl}_2$ , on protège le mélange contre l'humidité atmos-

- phérique. Après son refroidissement, on verse le mélange dans 200 ml d'une solution chaude (60°C) de chlorure de fer (III) dans de l'eau et 8 ml d'acide chlorhydrique concentré, et l'on agite durant 20 minutes. Après son refroidissement, on secoue deux fois le mélange avec de l'éther (deux fois 100 ml) et on lave à l'eau les extraits organiques combinés. L'évaporation du solvant dans un appareil rotatif donne un solide brun pâle que l'on fait recristalliser (en utilisant du charbon décolorant) dans un mélange eau/éthanol. Cela donne des cristaux incolores dont le point de fusion se situe à 159°C-160°C.

Exemple 5.

Préparation d'un 4'-alkyl-4-hydroxybiphényle ou d'un 4-hydroxybiphényle par la voie suivante :



- 15 (où R est un groupe alkyle, par exemple un groupe n-alkyle).  
Etape A5 : On peut préparer le 4-méthoxybiphényle par la méthode normale utilisant du sulfate de diméthyle et qui est décrite dans "Practical Organic Chemistry" de A.I. Vogel, Longmans Green and Co, Londres, 3ème édition, page 670.
- 20 Etape B5 : On peut effectuer la production des 4'-alcanoyl-4-méthoxybiphényles par un procédé semblable à l'étape A2 de l'exemple 2, sauf que l'on diminue la durée de réaction qui passe de 48 heures à 24 heures, et que l'on isole le produit par entraînement du nitrobenzène à la vapeur d'eau. On fait ensuite cristalliser le résidu solide dans du méthanol ou de l'éthanol.

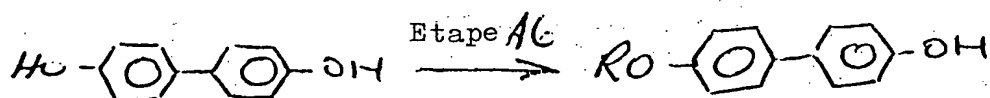
Etape C5 : On peut effectuer la transformation des 4'-alcanoyl-

4-méthoxy-biphényles en des 4'-alkyl-4-méthoxybiphényles par la méthode normale décrite par Albrecht, Gustafson et Horgan (J. Org. Chem., 1972, 37, 3355) de l'étape B2 de l'exemple 2.

- 5 Etape D5 : On peut effectuer la transformation en 4'-alkyl-4-hydroxybiphényles par une méthode analogue à celle de l'étape C2 de l'exemple 2.

Exemple 6.

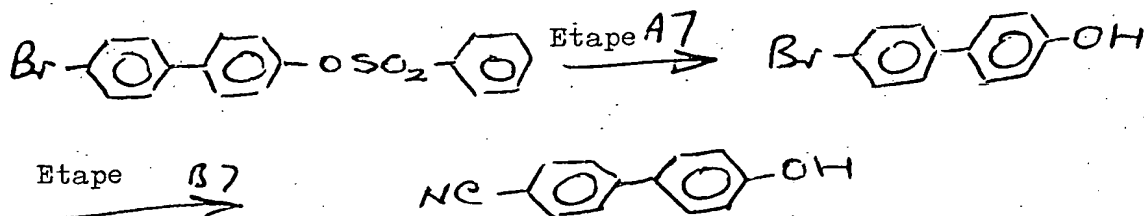
- 10 La préparation des 4'-alcoxy-4-hydroxybiphényles à partir du 4,4'-dihydroxybiphényle disponible à l'échelle commerciale par la voie suivante :



- (où R est un groupe alkyle, par exemple un groupe n-alkyle) peut s'effectuer par une méthode analogue à celle utilisée pour la monoalkylation du p-quinol (Neubert, Carlino, D'Sodocky et Fishel, "Liquid Crystals and Ordered Fluids", volume 2, publié par J.F. Johnson et R.S. Porter, Plenum Press, New York, 1973, page 303), mais adaptée de façon appropriée. On fait cristalliser le produit à partir d'un solvant comme l'éthanol, et on l'obtient sous forme de cristaux incolores (voir l'exemple 3 ci-dessus).

20 Exemple 7.

Préparation du 4'-cyano-4-hydroxybiphényle par la voie suivante :



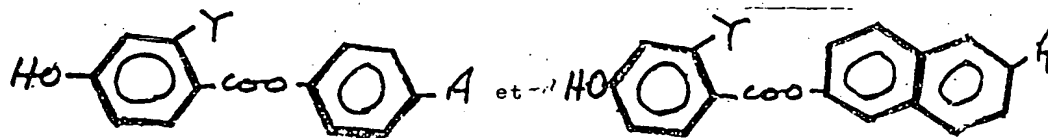
- 25 On hydrolyse du 4'-bromo-4-benzènesulfonyloxybiphényle, disponible à l'échelle commerciale, en utilisant de l'hydroxyde de sodium par un procédé normal dans un mélange d'eau et de dioxane servant de solvant. Les cristaux incolores

res obtenus par cristallisation du produit dans l'éthanol ont un point de fusion de 166°C.

Etape B7 : La transformation en du 4'-cyano-4-hydroxybiphényle peut s'effectuer par un procédé analogue à l'étape A4 de l'exemple 4. On fait cristalliser le produit dans un mélange d'eau et d'éthanol. Cela donne des aiguilles de couleur tan pâle dont le point de fusion est de 198°C.

Exemple 8.

La préparation de certains des composés de la présente invention exige la production intermédiaire des hydroxy-esters du type :

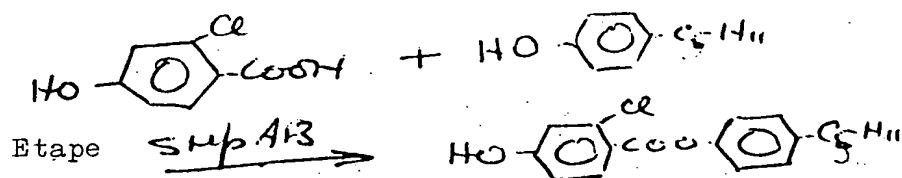


(où Y est un atome d'halogène (de préférence le chlore) ou d'hydrogène ; et A est un groupe alkyle, alcoxy ou cyano). Le procédé général de préparation de ces composés implique l'estérification de l'acide 2-chloro-4-hydroxybenzoïque ou de l'acide 4-hydroxybenzoïque avec les phénols substitués en position 4 ou les 2-naphtols substitués en position 6 correspondants, la préparation de ces derniers ayant été décrite dans les exemples 3, 4, 5, 6 et 7 ci-dessus.

Parmi la matière nécessaire pour la production des hydroxy-esters décrits ci-dessus, le 4-cyanophénol est disponible à l'échelle industrielle ; l'acide 2-chloro-4-hydroxybenzoïque est disponible à l'échelle industrielle ; les 4-alkylphénols sont disponibles à l'échelle industrielle ou bien on les prépare par des procédés normaux comme ceux décrits par Van der Veen, de Jeu, Grobben et Boven (Mol Cryst Liq Cryst, 1972, 17, 291) pour la préparation des 4-alkylanilines, puis la diazotation des amines et l'hydrolyse des sulfates de diazonium ; et l'on peut préparer les 4-alcoxyphénols par la monoalkylation du p-quinol en utilisant le procédé de Neubert,

Carlino, D'Sidocky et Fishel ["Liquid Crystals and Ordered Fluids", volume 2 (Publié par J.F. Johnson et R.S. Porter), Plenum Press, New York, 1973, page 303] (voir les exemples 3 et 6 ci-dessus).

- 5 La préparation du 2-chloro-4-(6'-n-pentyl-2'-naphtoyl-oxy)-benzoate de 4-n-pentyle par la voie suivante :



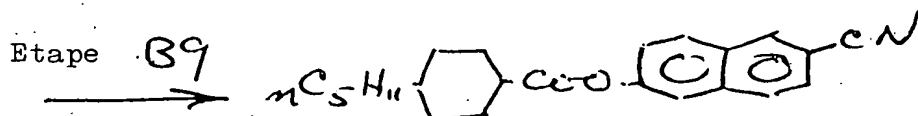
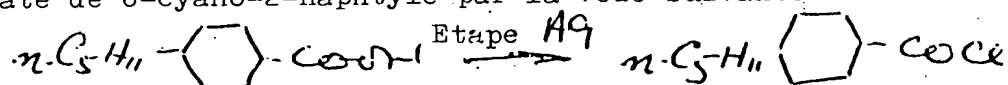
est décrite à titre de réaction représentative. Cependant, l'un ou l'autre des corps mis en réaction peut être remplacé par des équivalents appropriés ici décrits.

- 10 Etape A8 : La production du 2-chloro-4-hydroxybenzoate de 4-n-pentyle est une estérification normale que l'on peut effectuer par le procédé décrit par Lowrance (Tetrahedron Lett, 1971, 3453) selon lequel on dissout dans du toluène des quantités équimolaires de l'acide 2-chloro-4-hydroxybenzoïque et
- 15 du 4-n-pentylphénol devant réagir et l'on chauffe dans un appareil de Dean et Stark, avec de l'acide sulfurique et de l'acide borique comme catalyseurs. Après recristallisation dans de l'éthanol, le point de fusion du produit obtenu est de 150°-151°C.

- 20 Exemple 9.

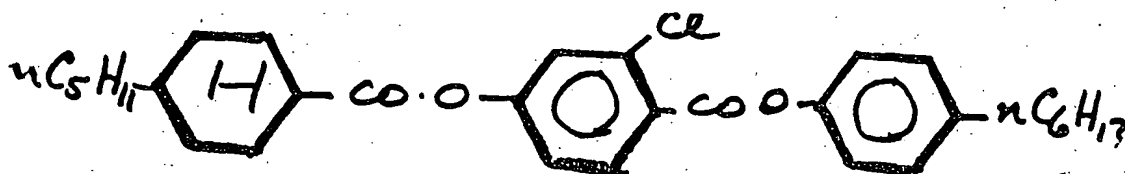
Préparation des esters pouvant former des cristaux liquides selon la présente invention.

Préparation du trans-4-n-pentylcyclohexane-1-carboxylate de 6-cyano-2-naphtyle par la voie suivante :



On prépare le chlorure de l'acide trans-4-n-pentylcyclohexane-1-carboxylique (étape A9) par le mode opératoire normal consistant à chauffer une solution de 0,01 mole de l'acide trans-4-n-pentylcyclohexane-1-carboxylique dans un excès de chlorure de thionyle durant 2 heures. L'enlèvement de l'excès du chlorure de thionyle donne un résidu du chlorure d'acide qu'on mélange à 40 ml de pyridine anhydre et l'on refroidit à 0°-5°C. On ajoute ensuite 0,012 mole de 6-cyanb-2-naphtol, tel que préparé dans l'exemple 4 ci-dessus, et l'on agite la solution à la température ambiante durant 20 heures. Pendant ce temps, on protège le mélange réactionnel contre l'humidité atmosphérique par un tube de garde rempli de chlorure de calcium. On enlève ensuite la pyridine par évaporation sur un dispositif rotatif. On purifie le solide résiduel par chromatographie sur une colonne de gel de silice, en utilisant comme éluant du chloroforme ou un mélange 2:1 de chloroforme et d'hexane. On isole l'ester purifié et on le fait cristalliser dans de l'hexane ou du méthanol jusqu'à obtention de températures de transition constantes : cristal-cristal liquide nématique (C-N) 86,5°C ; cristal liquide nématique-liquide isotrope (N-I) 168,3°C.

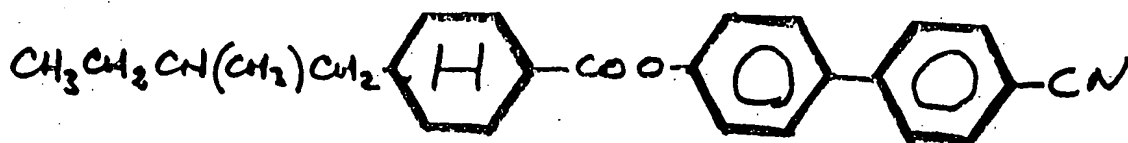
On répète le mode opératoire ci-dessus en substituant le 2-chloro-4-hydroxybenzoate de 4-n-hexyle (préparé selon la description figurant à l'exemple 8) pour produire l'ester :



ayant les propriétés physiques suivantes : C-N 48°C ; N-I 131°C (voir le tableau III ci-après).

On effectue aussi un mode opératoire semblable en utilisant comme matière de départ à l'étape A9 l'acide trans-1-(2-méthylbutyl)cyclohexane-1-carboxylique (qui comporte un centre chiral ou d'asymétrie dans la chaîne alkyle latérale)

et en substituant le 4'-cyano-4-hydroxybiphényle (tel que préparé à l'exemple 7) dans l'étape B9 pour obtenir l'ester :



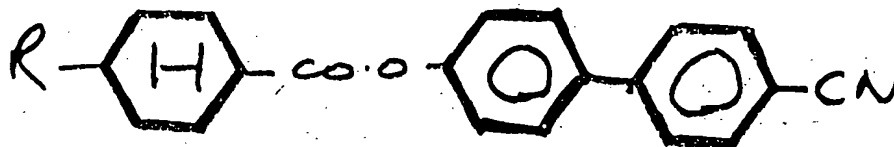
ayant comme propriétés physiques : (C-S<sub>A</sub>) 77,6°C ; (S<sub>A</sub>-Ch) 138°C ; Ch-I 190,4°C.

5 Exemple 10.

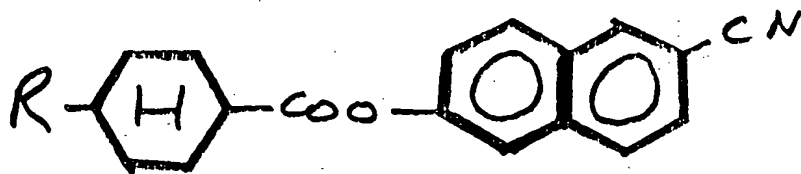
On a produit d'autres composés de la présente invention par les procédés de synthèse décrits ci-dessus. Les tableaux I à VI ci-après en indiquent les formules et les propriétés physiques.

10

TABLEAU I

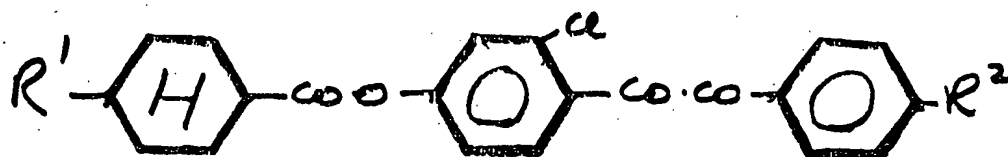


R	C-S <sub>A</sub> /N	S <sub>A</sub> -N	N-I
CH <sub>3</sub> -	102		213,3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	84,4	-	229,8
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	94,3	-	248,6
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	79,8	-	241,9
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	85,2	-	240,8
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	83,6	143 2	226,7
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	91,2	179 0	227,5

TABLEAU II

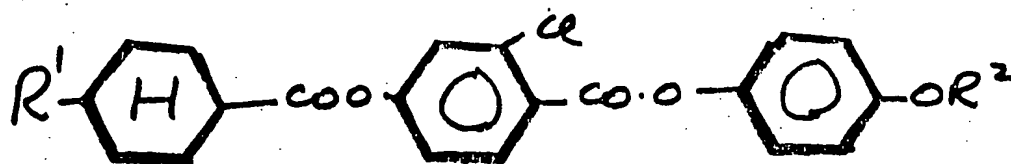
R	C-S <sub>A</sub> /N	S <sub>A</sub> -N	N-I
CH <sub>3</sub> -	113,5	-	118,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	76,0	-	144,3
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	106,2	-	172,6
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	85,0	-	166,8
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	86,0	-	168,0
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	72,6	-	160,5
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	80,0	106,0	161,0

TABLEAU III



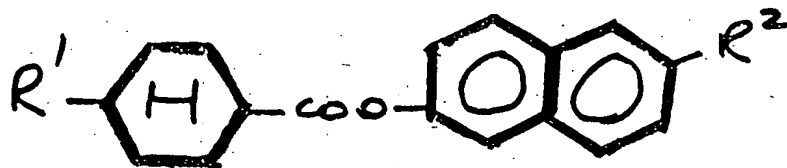
$R^1$	$R^2$	C-S <sub>A</sub> /N	S <sub>A</sub> -N	N-I
$C_2H_5-$	$n-C_3H_7-$	45,6	-	123,1
$C_2H_5-$	$n-C_4H_9-$	58,3	-	112,5
$C_2H_5-$	$n-C_5H_{11}-$	50,5	-	116,5
$n-C_3H_7-$	$n-C_3H_7-$	49,0	-	144,8
$n-C_3H_7-$	$n-C_4H_9-$	43,2	-	134,7
$n-C_3H_7-$	$n-C_5H_{11}-$	52,0	-	139,8
$n-C_3H_7-$	$n-C_6H_{13}-$	48,1	-	130,7
$n-C_4H_9-$	$n-C_3H_7-$	58,0	-	143,0
$n-C_4H_9-$	$n-C_4H_9-$	62,4	-	131,9
$n-C_4H_9-$	$n-C_5H_{11}-$	55,0	-	134,1
$n-C_4H_9-$	$n-C_6H_{13}-$	56,3	-	126,7
$n-C_5H_{11}-$	$n-C_3H_7-$	50,0	-	145,2
$n-C_5H_{11}-$	$n-C_4H_9-$	55,2	(45,0)	133,2
$n-C_5H_{11}-$	$n-C_5H_{11}-$	52,1	(30,0)	136,4
$n-C_5H_{11}-$	$n-C_6H_{13}-$	48	53,5	131,0
$n-C_6H_{13}-$	$n-C_6H_{13}-$	56,5	78,7	126,5

TABLEAU IV



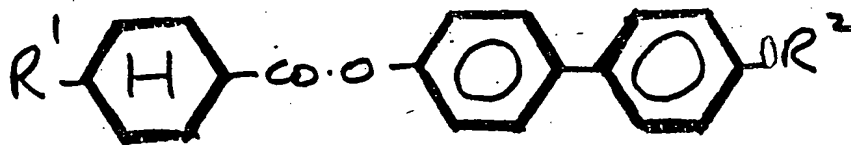
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C-N	N-I
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	51,0	163,5
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	58,0	146,4
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	52,0	165,0
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	51,0	147,8

TABLEAU V



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C-S <sub>A</sub> /N	S <sub>A</sub> -N	N-I
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	66,7	-	112,0
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	62,0	(61,2)	117,6
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	71,3	100,6	111,3

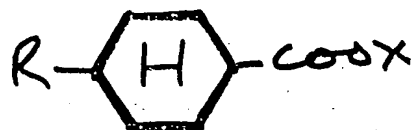
TABLEAU VI



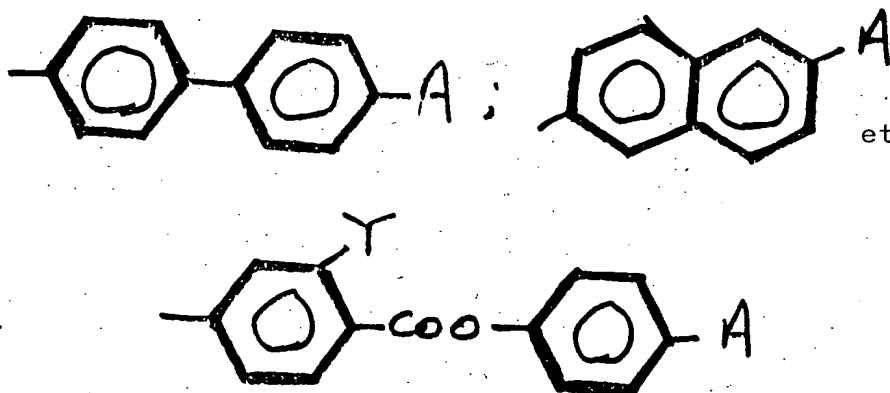
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C-N	N-I
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	120,0	219,0

REVENDECATIONS

1. Matière pouvant former les cristaux liquides, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un ester d'un acide trans-4-cyclohexane-1-carboxylique de formule générale :



- 5 où R est un groupe alkyle normal (linéaire) ou ramifié qui peut contenir un centre chiral ou d'asymétrie et qui contient jusqu'à 10 atomes de carbone ; et X est l'un des groupes :



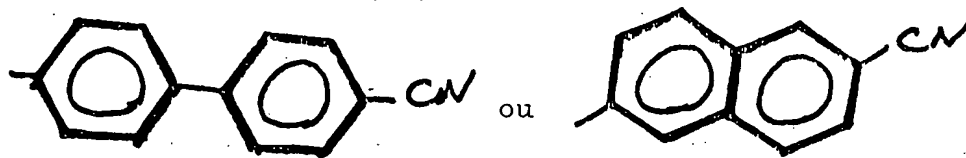
- où A est un groupe cyano, un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui peut également contenir un centre chiral (ou d'asymétrie) et qui contient jusqu'à 10 atomes de carbone ou est un groupe alcoxy dans lequel le groupe alkyle est tel que défini ci-dessus ; et Y est un atome d'halogène ou d'hydrogène.

2. Matière pouvant former les cristaux liquides selon la revendication 1, caractérisée en ce que R contient jusqu'à 8 atomes de carbone et en ce que les groupes alkyle A contiennent jusqu'à 8 atomes de carbone.

3. Matière pouvant former les cristaux liquides selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que Y est un atome de chlore.

4. Matière pouvant former les cristaux liquides selon l'une quelconque des revendications précédentes, caracté-

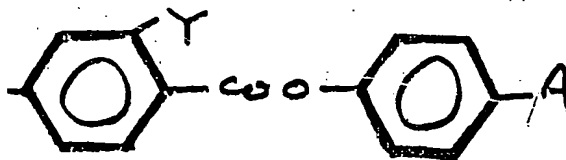
térisée en ce que X représente :



5. Matière pouvant former des cristaux liquides selon la revendication 4, caractérisée en ce que R est un groupe alkyle normal contenant jusqu'à un maximum de 8 atomes de carbone.

6. Dispositif d'affichage électro-optique à cellule nématique torsadée ou à cellule à changement de phase, ce dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend, comme matière pouvant former les cristaux liquides, un ester d'acide cyclohexane-carboxylique selon l'une des revendications 4 et 5 ou un mélange (solution) de tels esters d'acides cyclohexane-carboxyliques les uns avec les autres ou avec d'autres matières convenables pouvant former les cristaux liquides.

7. Matière pouvant former les cristaux liquides selon la revendication 1, caractérisée en ce que X représente :



où Y est un atome d'halogène ou d'hydrogène ; et A est un groupe alkyle ou alkyloxy dont le groupe alkyle est un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant jusqu'à 10 atomes de carbone.

8. Matière pouvant former les cristaux liquides selon la revendication 7, caractérisée en ce que Y est un atome de chlore ; R est un groupe alkyle normal contenant jusqu'à 8 atomes de carbone et A est un groupe alkyle normal ou un groupe alkyloxy normal contenant chacun jusqu'à 8 atomes de carbone.

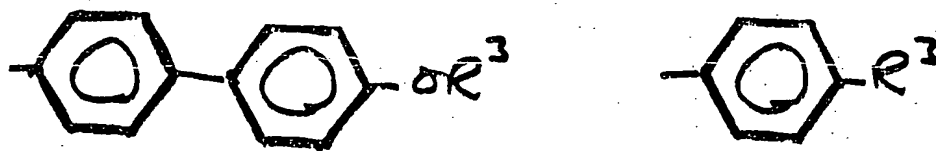
9. Dispositif d'affichage électro-optique à cellule nématique torsadée ou à cellule à changement de phase, ce dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend, à titre de la matière pouvant former les cristaux liquides, un diester  
 5 dérivant d'un acide cyclohexane-carboxylique selon l'une des revendications 7 et 8, ou un mélange (solution) de tels diesters dérivant d'un acide cyclohexane-carboxylique avec une matière convenable pouvant former les cristaux liquides et ayant une anisotropie diélectrique positive relativement élevée.

10 10. Cellule nématique torsadée selon l'une des revendications 6 et 9, dans laquelle le ou les esters ou le ou les esters provenant d'un acide cyclohexane-carboxylique sont mélangés à une matière nématogène à faible point de fusion.

15 11. Cellule nématique torsadée selon la revendication 10, caractérisée en ce que la matière nématogène à bas point de fusion est un 4-alkyl-4'-cyanobiphényle et notamment du 4-n-heptyl-4'-cyanobiphényle.

20 12. Cellule à changement de phase selon l'une des revendications 6 et 9, caractérisée en ce que le ou les esters dérivant de l'acide cyclohexane-carboxylique ou le ou les diesters dérivant de l'acide cyclohexane-carboxylique figurent avec une matière cholestérogène.

13. Matière pouvant former les cristaux selon la revendication 1, caractérisée en ce que X représente



25 où  $R^3$  est un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant jusqu'à 10 atomes de carbone.

30 14. Matière pouvant former les cristaux liquides selon la revendication 13, caractérisée en ce que R et  $R^3$ , identiques ou différents, sont chacun un groupe alkyle normal contenant jusqu'à 8 atomes de carbone.

15. Dispositif à affichage électro-optique à cel-

lule à diffusion dynamique ou à cellule de type Freedericksz, ce dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend, à titre de matière pouvant former les cristaux liquides, un monoester dérivant d'un acide cyclohexane-carboxylique selon l'une des  
5 revendications 13 et 14 ou un mélange (solution) de tels monoesters dérivant d'un acide cyclohexane-carboxylique avec d'autres matières convenables pouvant former des cristaux liquides.

16. Matière pouvant former les cristaux liquides selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, 7, 8, 13 à 15,  
10 caractérisée en ce que l'un quelconque des groupes alkyle, ou la totalité des groupes alkyle, comprend ou comprennent un centre d'asymétrie (centre chiral).

17. Matière pouvant former les cristaux liquides selon la revendication 16, caractérisée en ce que le groupe  
15 alkyle contenant le centre chiral est un groupe (+)-2-méthylbutyle.

18. Cellule nématique torsadée, caractérisée en ce qu'elle comprend, à titre de la matière pouvant former les cristaux liquides, un mélange nématique à forte anisotropie di-  
20 électrique positive comprenant une faible proportion d'une matière pouvant former les cristaux liquides selon l'une des revendications 16 et 17 afin d'éviter la formation de zones à torsion inversée.

19. Affichage du type à changement de phase cholestérique-nématique, caractérisé en ce qu'il comprend une ma-  
25 tière pouvant former les cristaux liquides (ou présentant des propriétés de cristaux liquides) selon l'une des revendications 16 et 17.